

На правах рукописи

ШАКИРОВА ЭЛЬМИРА РУСТЭМОВНА

**КОМПЛЕКСЫ N-ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫХ
ТИОМОЧЕВИН, ТИОАМИДОВ И
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ С КАТИОНАМИ
МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I)**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2010

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Соколов Феликс Дмитриевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Чевела Владимир Всеволодович
	доктор химических наук, профессор Альфонсов Владимир Алексеевич
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится 11 февраля 2010 года в 14 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан "____" декабря 2009 года.

Учёный секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

М. А. Казымова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к координационным соединениям катионов меди(I) и серебра(I) вызван широкими возможностями их применения в качестве катализаторов, моделей активных центров медьсодержащих ферментов, основы для новых типов люминесцентных материалов. В последнее время все больше работ посвящено комплексам халькоген-содержащих фосфорорганических соединений, так как было обнаружено, что они могут использоваться в качестве исходных соединений для создания наночастиц и нанопленок металлов Ib группы и их халькогенидов методом химического осаждения из паровой фазы (Chemical vapor deposition, CVD).

В этой роли чаще всего выступают комплексы катионов Ib группы с ди(халькогено)кислотами фосфора $R_2P(X)YH$, а также их производными, такими как имидоди(халькогено)фосфинаты $R_2P(X)NHP(Y)R'_2$ ($X, Y = S, Se, Te$). Для них характерно образование в твердой фазе и в растворе сложных трехмерных полиядерных ассоциатов различного строения. Причины стабилизации тех или иных координационных изомеров в подобных соединениях могут быть весьма разнообразны, и в настоящий момент они недостаточно изучены. Обилие вариантов структур, иллюстрирующее богатство типов взаимодействия металл-элемент, делает интересной задачу изучения строения и закономерностей образования таких координационных соединений.

Помимо очевидных факторов, связанных с природой катиона металла и донорных центров лиганда, строение таких комплексов может определяться стерическим объемом и электронными эффектами заместителей, в том числе, и весьма удаленных от координационного узла. Нельзя исключить и то, что определенное влияние оказывают водородные связи и другие внутримолекулярные взаимодействия в структуре ассоциата. Литературные данные и результаты наших собственных исследований свидетельствуют о том, что в определенных случаях влияние этих вторичных факторов может иметь решающее значение.

В данной работе мы рассматриваем строение несимметричных аналогов имидоди(халькогено)фосфинатов – N-тиофосфорилированных тиомочевин, тиамидов и тиосемикарбазидов общей формулы $RC(X)NHP(Y)R'_2$.

Присутствие атома углерода во фрагменте X-C-N-P облегчает химическую модификацию таких соединений, что позволяет варьировать природу заместителей у фрагмента $C(X)NHP(Y)$, а также синтезировать лиганды, содержащие несколько хелатирующих групп либо дополнительные координационно-активные заместители.

Подобные исследования не только важны для понимания фундаментальных закономерностей процессов образования полиядерных координационных структур, но и открывают пути для дальнейшего использования образующихся молекул.

Цель работы. Настоящая диссертационная работа посвящена изучению комплексообразующих свойств N-тиофосфорилированных тиомочевин,

тиоамидов и тиосемикарбазидов общей формулы $RC(S)NHP(S)(OPri)_2$ ($R = AlkNH, Alk_2N, ArNH, PyNH, Ph, PhNHNH, NH_2(Et)N$) по отношению к катионам меди(I) и серебра(I). Целью работы является: 1) поиск новых методов исследования, способствующих установлению закономерностей влияния природы фосфорорганического лиганда на строение образующихся полиядерных комплексов и их мооядерных аналогов, содержащих дополнительные донорные лиганды; 2) синтез новых соединений, интересных с практической точки зрения.

Научная новизна работы. Реакцией N-тиофосфорилированных тиомочевин, тиоамидов и тиосемикарбазидов общей формулы $RC(S)NHP(S)(OPri)_2$ (HL; $R = AlkNH, Alk_2N, ArNH, PyNH, Ph$) с нитратом серебра(I), бис-трифенилфосфин нитратом серебра(I), иодидом меди(I), трис-трифенилфосфин иодидом меди(I) впервые синтезированы полиядерные хелаты общей формулы $[M_nL_n]$ и их мооядерные аналоги состава $[M(PPh_3)_2L]$.

Впервые показано, что взаимодействие полиядерного хелата $[Ag_4L_4]$ $L = \{PhC(S)NP(S)(OPri)_2\}^-$ с трифенилфосфином в мольном соотношении 1 к 4 и 1 к 8 может быть использовано для направленного синтеза комплексов трех- и четырехкоординированного катиона серебра $[AgPPh_3(L-S,S')]$ и $[Ag(PPh_3)_2(L-S,S')]$.

Впервые установлено, что региоселективность присоединения этил- и фенилгидразина к изотиоцианату O,O-диизопропилтиофосфорной кислоты зависит от природы заместителя у атома азота гидразина. Строение N-тиофосфорилированных производных 1-фенил- и 2-этилтиосемикарбазидов установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Установлено, что 2,5-дитиобисмочевина $[NHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2]_2$ и тиосемикарбазиды $PhNHNHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$ и $NH_2(Et)NC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$ в растворах присутствуют в виде смеси конформеров с *s-цис*- и *s-транс*-расположением групп C=S и P-N, образующихся благодаря затрудненному вращению относительно связей C-N(P). Впервые показано, что конформации, преобладающие в растворе, реализуются и в кристаллах исследованных соединений.

Строение комплексов серебра (I) и бис-(трифенилфосфин)серебра с N-тиофосфорилированными тиомочевинами, тиоамидами и тиосемикарбазидами $RC(S)NHP(S)(OPri)_2$ впервые исследовано методами спектроскопии ЯМР в твердом теле с кросс-поляризацией и вращением образца под магическим углом CP/MAS ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{109}Ag , что позволило установить их строение и определить параметры спин-спинового взаимодействия между ядрами $^2J(^{31}P-^{31}P)$, $^1J(^{107,109}Ag-^{31}P)$, недоступные для метода ЯМР в растворе.

Методом РСА было установлено, что для комплекса $[Ag_6\{iPrNHC(S)NP(S)(OPr-i)_2\}_6]$ в кристалле реализуется неизвестный ранее тип структуры с коаксиальным связыванием двух тримерных фрагментов Ag_3L_3 за счет двух мостиковых связей AgS .

Всего в ходе работы впервые было синтезировано и исследовано 3 новых лиганда и 33 неизвестных ранее комплекса меди(I) и серебра(I). Строение 14

соединений исследовано методом РСА.

Практическая значимость работы. Хелаты меди(I) и серебра(I) представляют несомненный интерес в качестве исходных реагентов при получении нанопленок и наночастиц с использованием метода CVD и его модификаций.

Комплексы тиомочевин, содержащих макроциклические фрагменты, могут быть использованы в качестве экстрагентов, мембранных переносчиков, комплексообразователей в аналитической химии, в частности, при создании ион-селективных электродов.

Атомы меди(I) и серебра(I) в составе полиядерных хелатов $[ML]_n$ являются координационно-ненасыщенными и проявляют выраженные электрофильные свойства. Благодаря этому они могут быть с успехом использованы в качестве катализаторов, а также для синтеза широкого круга гетеролигандных производных. Процесс разрушения полиядерного фрагмента протекает в мягких условиях, что может оказаться полезным для направленного синтеза соединений трехкоординированного катиона меди(I), а также при вовлечении в реакцию лигандов, неустойчивых к действию окислителей и нуклеофилов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 2 статьях, опубликованных в ведущих зарубежных научных изданиях, а также в тезисах 3 докладов на следующих конференциях: VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2007); XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Санкт-Петербург, 2009). Материалы исследований докладывались на семинаре кафедры биохимии химического факультета университета г. Вроцлава (Польша, 2009).

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского государственного университета, является частью исследований по основному научному направлению "Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений" и проведена в соответствии с госбюджетной темой Министерства науки и образования РФ «Новое поколение биоактивных, комплексообразующих, экстракционных, ионофорных, мембранно-транспортных и других практически полезных веществ на основе полифункциональных соединений фосфора: синтетический, структурный и механистический аспекты (рег. № 01.2.006 09690)». Исследования проводились при поддержке совместной программы CRDF и Российского Министерства Образования "Фундаментальные исследования и высшее образование" (грант REC-007), и стипендии университета г. Вроцлава (Польша).

Структура работы. Работа изложена на 168 страницах, содержит 24 таблицы, 55 рисунков, 22 схемы и 114 библиографических ссылок. Диссертация

состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы.

В первой главе рассмотрены литературные данные о методах синтеза, строении и свойствах комплексов N-тиофосфорилированных тиоамидов, тиомочевин с катионами меди(I) и серебра(I) и имидоди(халькогено)фосфинатов (их ближайших аналогов) с катионами серебра(I) и меди(I).

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов исследования комплексообразующих свойств N-тиофосфорилированных тиомочевин, тиоамидов и тиосемикарбазидов общей формулы $RC(S)NHP(S)(OPri)_2$ ($R = AlkNH, Alk_2N, ArNH, PyNH, Ph, PhNHNH, NH_2(Et)N$) по отношению к катионам меди(I) и серебра(I). Обсуждаются данные, полученные с помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии в растворе и твердой фазе, рентгеноструктурного анализа (РСА), масс-спектрометрии ESI. Особенности строения и свойств полученных комплексов сравниваются с имеющимися в литературе сведениями.

Третья глава содержит описание проведенных экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В последнее время все больший интерес вызывают супрамолекулярные соединения, в состав которых входят строительные блоки, содержащие катионы металлов. Катион в этом случае не только является связующим звеном при образовании макромолекул, но и играет роль электрофильного центра в их составе. Полиядерные комплексы катионов меди(I) и серебра(I) представляют несомненный интерес для построения подобных соединений. Из литературы известно, что комплексы катионов $Cu(I)$ и $Ag(I)$ с 1,5-дитиолигандами проявляют выраженную склонность к образованию полиядерных циклических структур состава $(ML)_n$, где $n = 3$ или 4 , и тетраэдрических катионов состава $[M_4L_3]^+$.

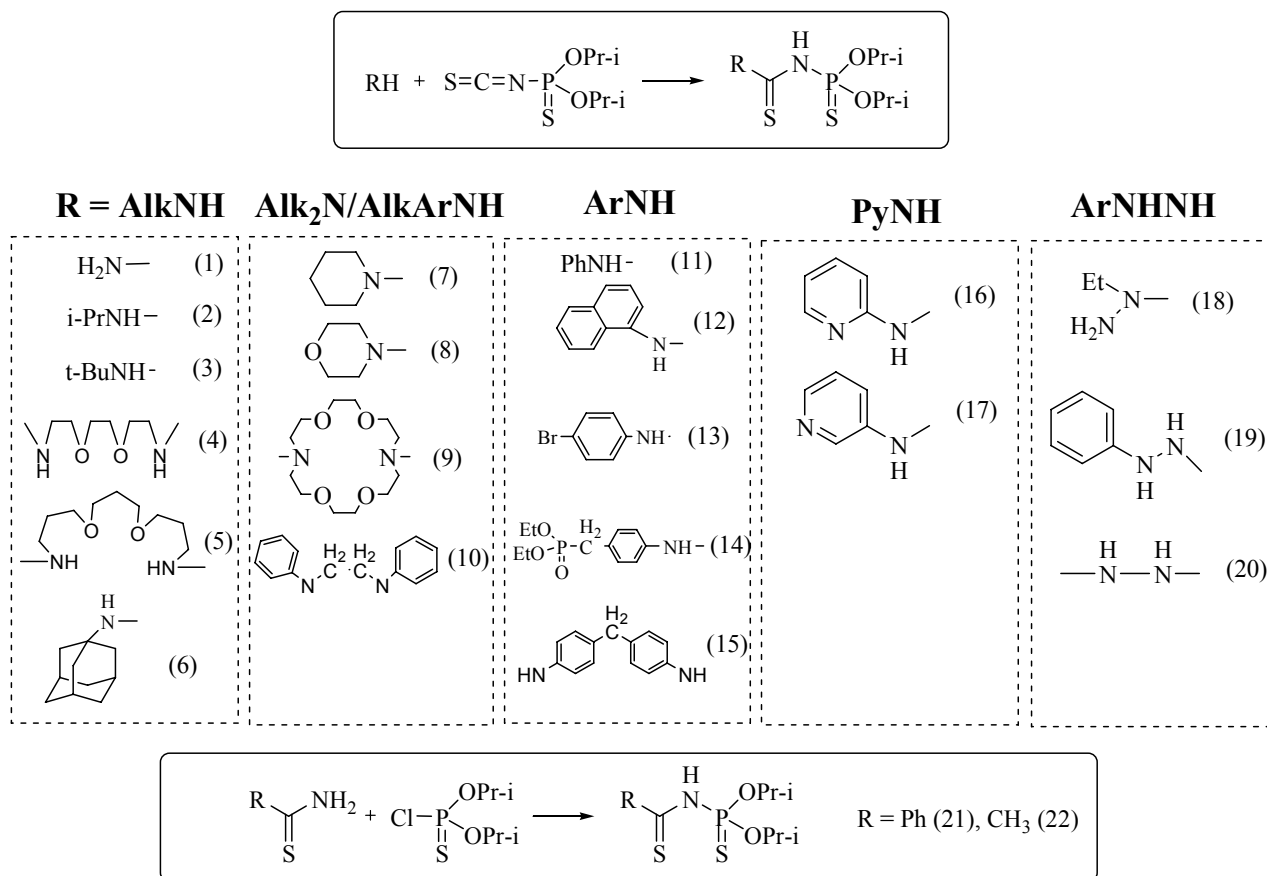
Исследование комплексов меди(I) с N-тиофосфорилтиоамидами и тиомочевинами, проведенное ранее в нашей научной группе, показало, что можно выделить два способа образования полиядерных ассоциатов более высокого порядка. Структурными элементами в данном случае являются тримерные или тетрамерные молекулы, которые могут взаимодействовать между собой, образуя цепочки или соосные ассоциаты типа гребное колесо.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению комплексообразующих свойств N-тиофосфорилированных тиомочевин, тиоамидов и тиосемикарбазидов общей формулы $RC(S)NHP(S)(OPri)_2$ по отношению к катионам меди(I) и серебра(I) а также установлению закономерностей влияния природы фосфорорганического лиганда на строение образующихся полиядерных комплексов и их моноядерных аналогов, содержащих дополнительные донорные лиганды.

В работе использованы лиганды общей формулы (I), содержащие заместители R шести основных типов, различающихся строением, стерическими параметрами и электронными эффектами (Схема 1):

- 1) соединения, содержащие N-моноалкилтиокарбамидную группу;
- 2) соединения, содержащие N,N-диалкилтиокарбамидную или N,N-алкиларилтиокарбамидную группу;
- 3) соединения, содержащие N-арилтиокарбамидную группу;
- 4) N-тиофосфорилированные тиомочевины, содержащие пиридиновые заместители;
- 5) тиофосфорилированные тиосемикарбазиды и димочевины;
- 6) фосфорилированные тиамиды.

Схема 1.



Строение полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР ¹H, ³¹P спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

Впервые получены и охарактеризованы соединения 10, 18 и 20. Новые производные бистиомочевины и тиосемикарбазида были синтезированы присоединением соответствующих аминов и гидразинов к изотиоцианату дитиофосфорной кислоты. Строение соединений 10, 16, 18 – 20 доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (Рис.1).

Исследования методом ЯМР показали, что 2,5-дитиобисмочевина [NHC(S)NHP(S)(OPr-i)₂]₂ (20) и тиосемикарбазида PhNHNHC(S)NHP(S)(OPr-i)₂ (19) и NH₂(Et)NC(S)NHP(S)(OPr-i)₂ (18) в растворах присутствуют в виде смеси конформеров с *s-цис*- и *s-транс*-расположением групп C=S и P-N.

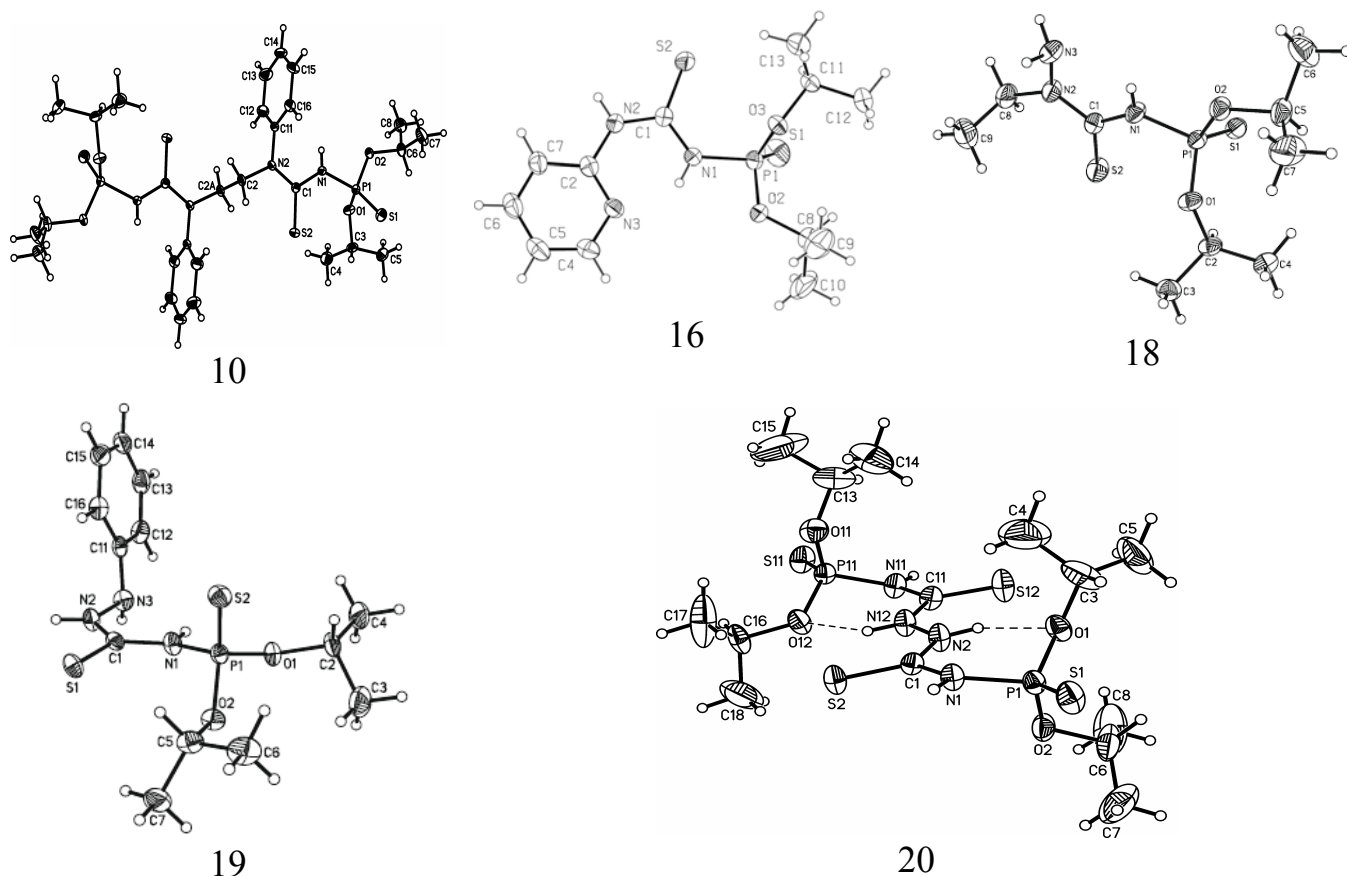


Рис. 1. Молекулярная структура соединений 10, 16, 18 – 20.

ХЕЛАТЫ N-ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТИОМОЧЕВИН И ТИОАМИДОВ С КАТИОНАМИ СЕРЕБРА (I)

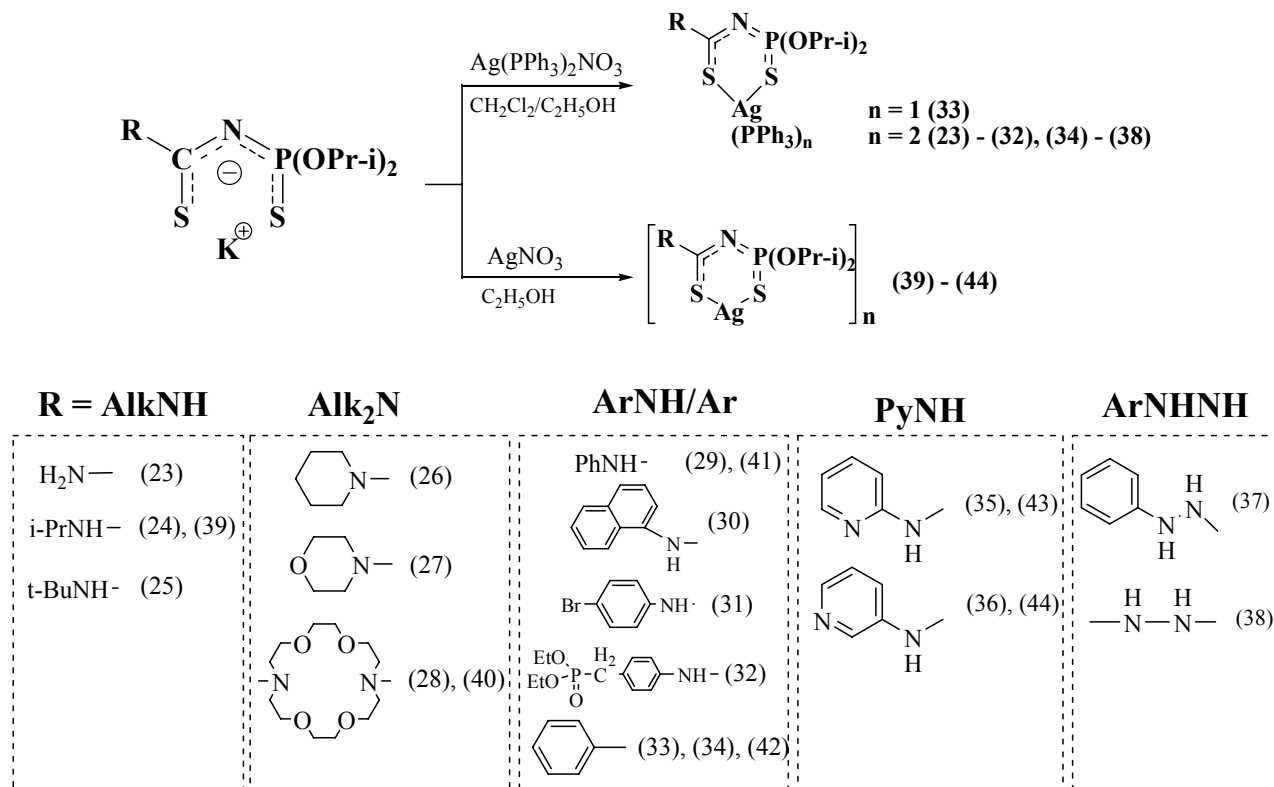
Координационные соединения серебра(I) синтезировали взаимодействием спиртовых растворов калиевых солей *N*-тиофосфорилированных тиаминов и тиаминов с *бис*-трифенилфосфиннитратом серебра(I) в хлористом метиле или суспензией нитрата серебра(I) в этаноле (Схема 2). Строение продуктов подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии. Строение комплексов 24, 26, 30, 33, 34, 38 и 39 доказано методом РСА.

Данные ЯМР спектроскопии в растворах дают лишь ограниченную картину строения исследуемых соединений меди(I) и серебра(I). Даже при температуре $-50\text{ }^\circ\text{C}$ быстрый лигандный обмен не позволяет зафиксировать расщепления сигналов магнитно-неэквивалентных ядер, что в свою очередь не позволяет установить состав и строение полиядерных комплексов $[\text{M}_n\text{L}_n]$ и наблюдать спин-спиновое взаимодействие J между ядрами фосфора и металла в комплексах, содержащих трифенилфосфиновые лиганды.

Строение полученных соединений в твердой фазе было изучено методами ЯМР ^{31}P и ^{109}Ag с кросс-поляризацией и вращением образца под магическим углом (*cross polarization/magic angle spinning NMR, CP/MAS NMR*). Исследования проведены совместно с к. ф.-м. н. Айдаром Рахматуллиным и ведущим научным сотрудником Франком Файоном (Dr. Franck Fayon) на базе Орлеанского Центра исследований материалов при высоких температурах (CEMHTI-CNRS, Orléans, France). Для анализа интегральных интенсивностей

пиков и точных значений химических сдвигов в спектрах использовалось моделирование в программе *Dmfit*, разработанной специально для этих целей [D. Massiot, F. Fayon, M. Campron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson // *Magn. Reson. Chem.* - 2002. -V. 40, N 1. - P. 70-76.].

Схема 2.



Анализ СР/MAS ЯМР ³¹P спектра полиядерного комплекса серебра(I) (39) (R = iPrNH), проведенный с помощью моделирования спектра в программе *Dmfit*, позволил установить, что в твердой фазе присутствует единственная комплексная форма, содержащая три неэквивалентных ядра фосфора (Рис. 2). Подобный вид спектра характерен для соединений, содержащих в своем составе циклический тримерный фрагмент M₃L₃. Анализ спектра СР/MAS ЯМР ¹⁰⁹Ag дает для гексамера три сигнала равной интенсивности.

Методом PCA было установлено, что для комплекса [Ag₆{iPrNHC(S)NP(S)(OPr-i)₂}₆] (39) в кристалле реализуется неизвестный ранее тип структуры с коаксиальным связыванием двух тримерных фрагментов Ag₃L₃ за счет двух мостиковых связей AgS.

Молекула в кристалле обладает центром симметрии и содержит по три неэквивалентных атома ³¹P и ^{107/109}Ag.

На рисунке 3 представлен СР/MAS ЯМР ³¹P спектр поликристаллического образца мооядерного комплекса серебра(I) с тем же лигандом. Атом фосфора PS-группы лиганда дает в спектре синглет, что свидетельствует о присутствии в элементарной ячейке кристалла одного типа молекул. Сигналы ядер фосфора каждой из двух независимых молекул трифенилфосфина представляют собой дублеты дублетов от взаимодействия с ядрами ^{107/109}Ag (I = 1/2) и ядром фосфора соседнего трифенилфосфина ²J_{P-Ag-P}.

Проведенный впоследствии рентгеноструктурный анализ подтвердил строение, предсказанное спектральными методами.

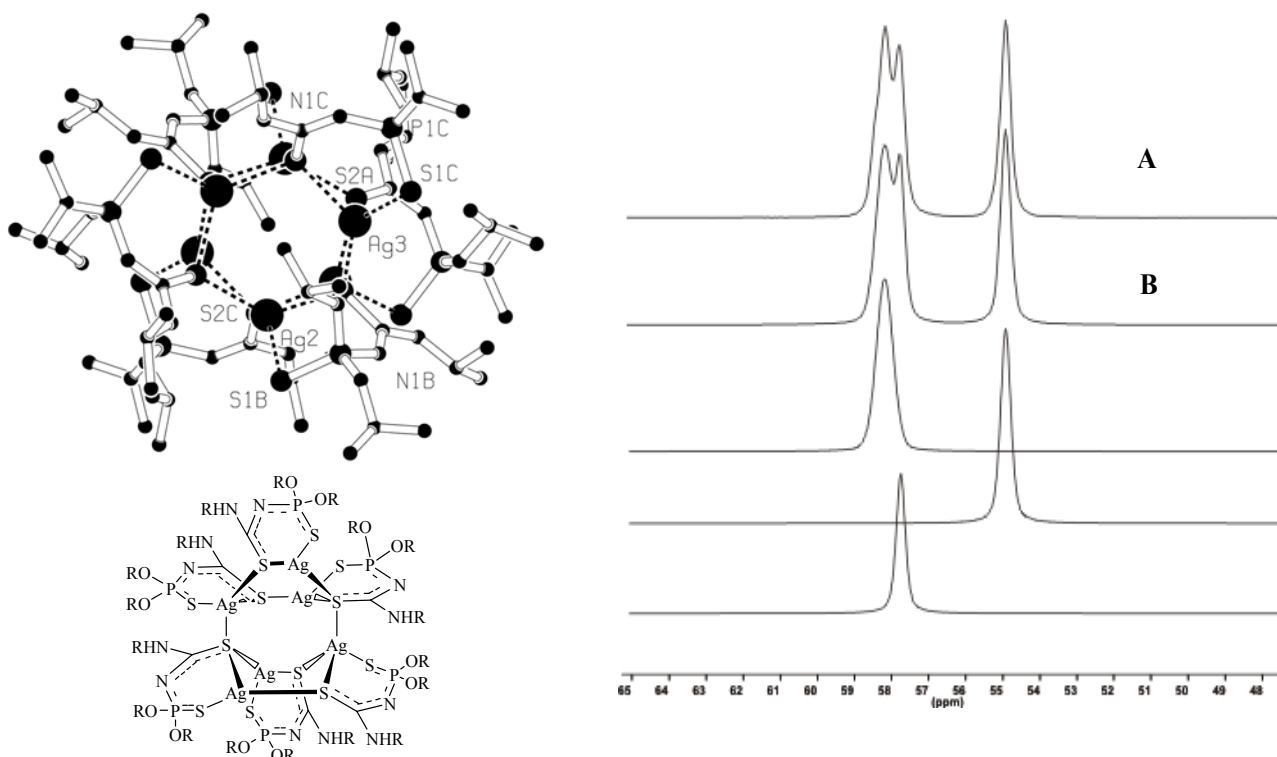


Рис. 2. Строение полиядерного комплекса серебра (39) в кристалле по данным РСА ($R = iPr$). CP/MAS ЯМР ^{31}P спектр соединения 39 (А) и результат его компьютерного моделирования в программе *Dmfit* (В).

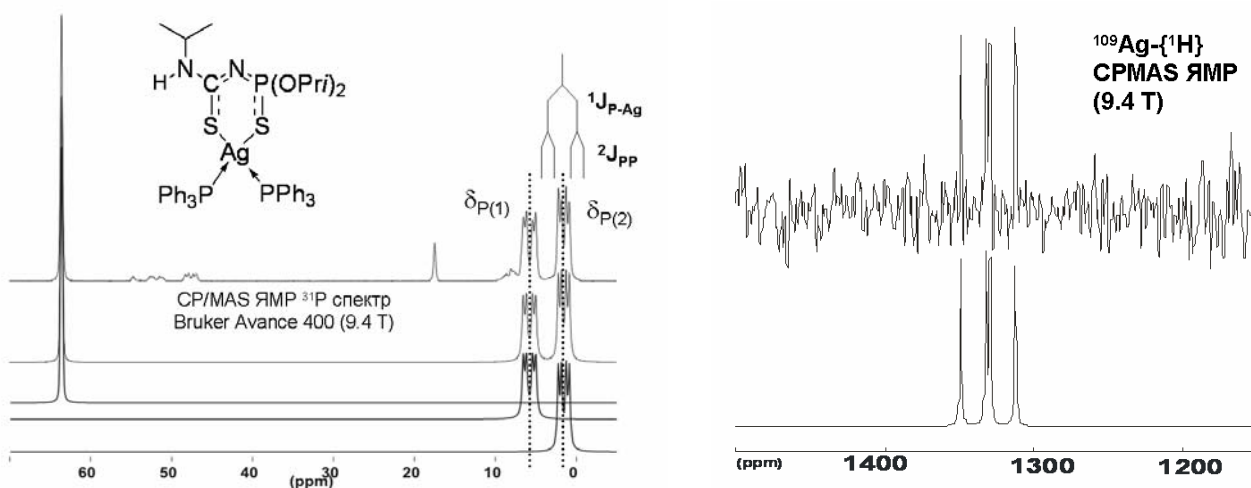


Рис. 3. CP/MAS ЯМР ^{31}P и ^{109}Ag спектры моноядерного комплекса серебра(I) (24).

CP/MAS ЯМР спектр на ядрах ^{109}Ag (Рис. 3), впервые позволил определить значение констант $^1J(^{109}Ag-^{31}P)$. Сигнал ядер серебра представляет собой дублет дублетов за счет спин-спинового взаимодействия с двумя неэквивалентными молекулами PPh_3 .

Анализ CP/MAS ЯМР ^{31}P спектров поликристаллических образцов полиядерных комплексов состава $[M_n\{RC(S)NP(S)(OPri)_2\}_n]$, где $M = Cu(I)$, $R = AdNH$, α -NaphtNH и $M = Ag(I)$, $R = PhNH$, дает ряд сигналов ядер фосфора,

некоррелирующих между собой по интенсивности, что позволяет предположить образование в кристалле полимерных цепочек нерегулярной структуры, либо смеси олигомеров различного строения.

Бис-трифенилфосфинитрат серебра(I) является удобным реагентом для синтеза производных четырехкоординированного катиона серебра(I), однако этот метод не может быть использован для направленного получения соединений с координационным числом 3. Представлялось интересным использовать для этой цели реакцию трифенилфосфина с полиядерными комплексами серебра.

Главное достоинство предлагаемого подхода в его универсальности. Становится возможным изменять соотношение реагентов и получать соединения серебра(I) с координационным числом как 3, так и 4.

Впервые установлено, что взаимодействие полиядерного комплекса серебра Ag_4L_4 ($\text{L} = [\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2]^{(-)}$) с трифенилфосфином в среде хлористого метилена позволяет направленно получать комплексы такого типа. Структура комплексов в кристалле подтверждена методами РСА и СР/МАС ЯМР (Рис. 4).

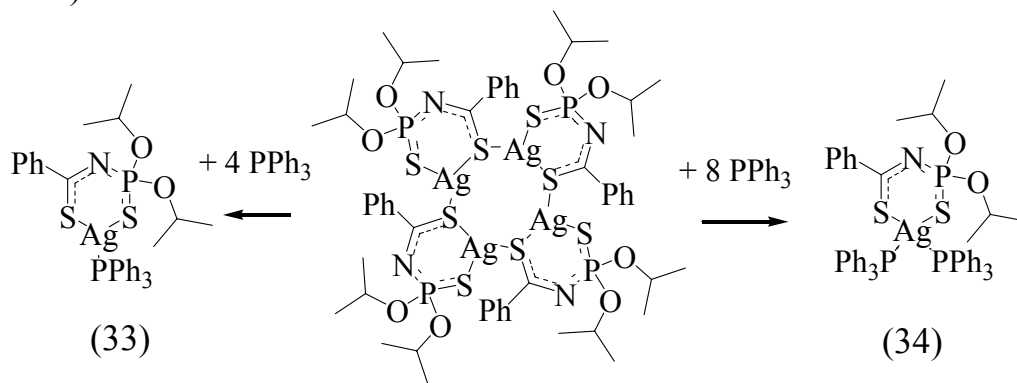


Рис. 4. Схема синтеза моноядерных комплексов серебра с одной (33) и двумя (34) молекулами трифенилфосфина. Молекулярная структура комплексов 33 и 34.

Спектр СР/МАС ЯМР ^{31}P комплекса 33 содержит два сигнала равной интенсивности: синглет от PS группы и дублет от PPh_3 за счет константы спин-спиновой взаимодействия (КССВ) через одну связь с ядрами ^{107}Ag и ^{109}Ag . Спектр ЯМР на ядрах ^{109}Ag содержит сигнал в виде дублета с близким

значением КССВ. Спектры тетраэдрического комплекса аналогичны рассмотренным ранее спектрам комплекса 24 с $i\text{PrNH}$ заместителем у хелатного цикла (Рис. 5).

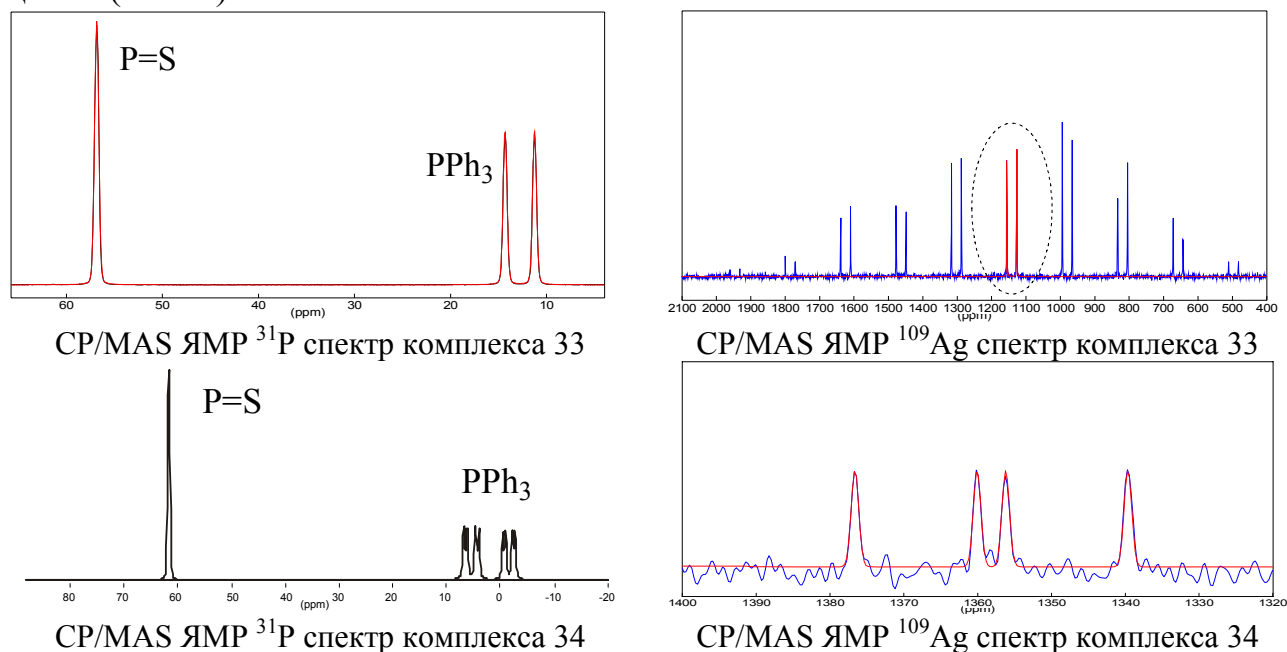


Рис. 5. CP/MAS ЯМР ^{31}P и ^{109}Ag спектры комплексов 33 и 34.

КОМПЛЕКСЫ КАТИОНОВ МЕДИ(I) И Ag(I) С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ТИОМОЧЕВИНАМИ

Были синтезированы комплексы меди(I) и серебра(I) с рядом полифункциональных тиомочевин, различающихся строением мостикового фрагмента Z (Схема 3). По данным ИК, ЯМР и рентгеноструктурного анализа в синтезированных нами комплексах меди(I) и серебра(I) с трифенилфосфином в качестве дополнительного лиганда всегда реализуется бидентатное 1,5- S,S' -хелатирование, а катионы металлов находятся в тетраэдрическом окружении MP_2S_2 .

Схема 3

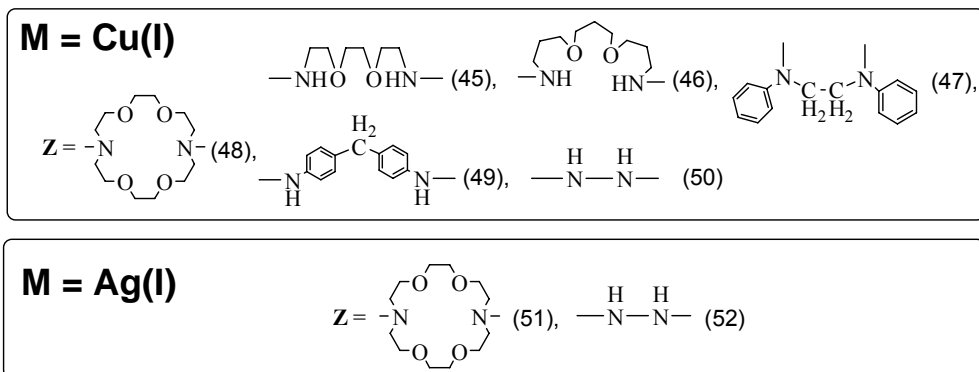
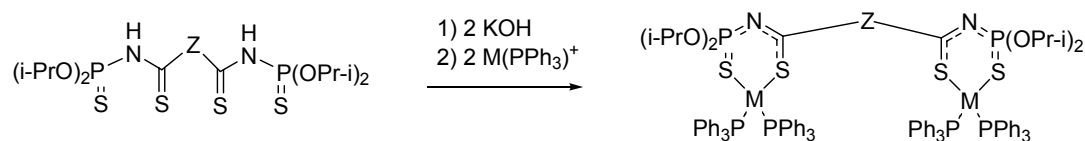
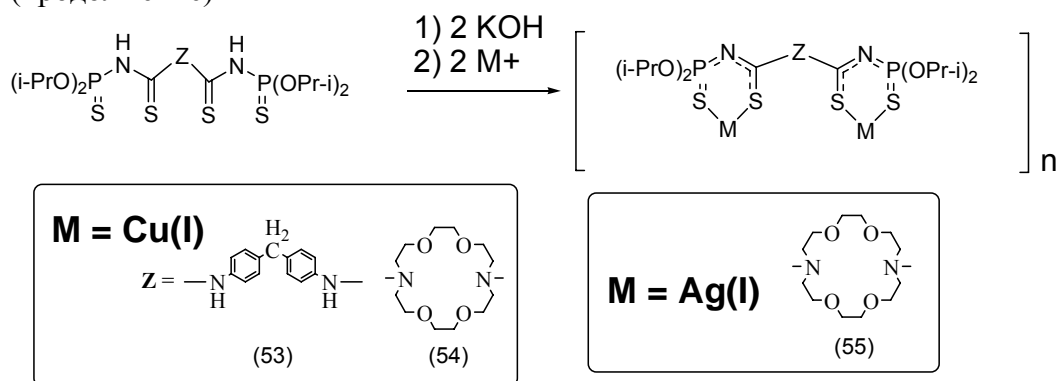


Схема 3 (продолжение)



В спектре ЯМР ^{31}P комплекса 53 присутствует единственный сигнал ядер фосфора в виде синглета при 61.3 м. д., что подтверждает участие обеих тиомочевинных групп в комплексообразовании. ЯМР ^1H спектр комплекса 53 содержит один набор сигналов протонов тиомочевинного лиганда, что также подтверждает эквивалентность двух фосфорсодержащих хелатных заместителей (Рис. 6).

Комплексы такого типа содержат электрофильные, координационно-ненасыщенные катионы меди(I). Эти соединения могут найти применение благодаря способности связывать нуклеофильные органические молекулы за счет увеличения координационного числа атомов меди.

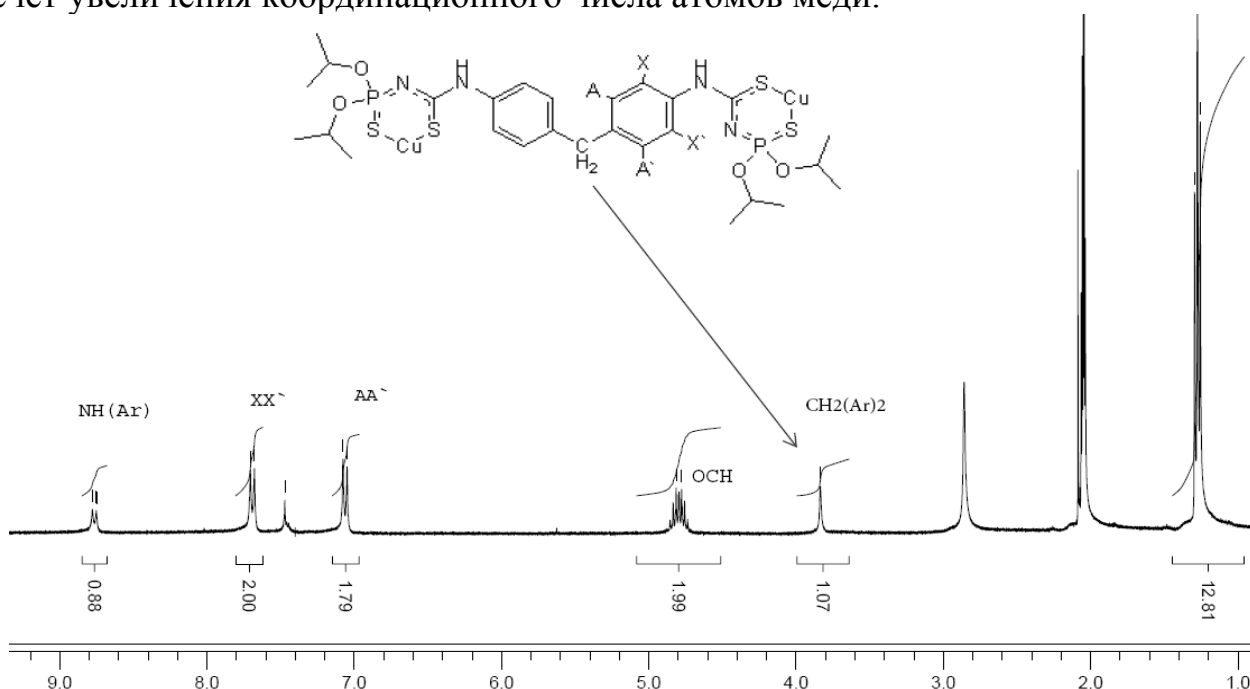
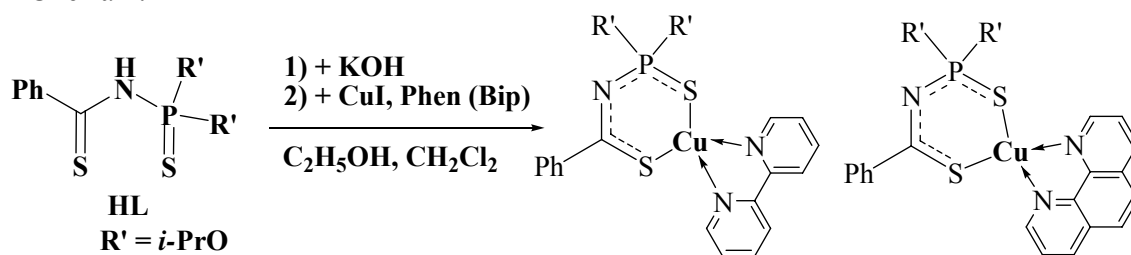


Рис. 6. ЯМР ^1H спектр комплекса 53 в ацетоне- d_6 .

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) С 1,4-N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Были исследованы гетеролигандные комплексы меди(I), содержащие 1,4-N-донорные лиганды – 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил. Соединения получали взаимодействием спиртового раствора калиевой соли N-тиофосфорилированного тиобензамида с суспензией иодида меди(I) в присутствии пиридиновых оснований в среде хлористого метилена (Схема 4).

Схема 4.



В ЯМР ^1H спектрах образовавшихся комплексов (Рис. 7) наблюдаются уширенные сигналы в области 7 – 10 м. д., которые свидетельствуют о том, что происходит быстрый в шкале ЯМР химический обмен между координированной и свободной формами бипиридила или фенантролина.

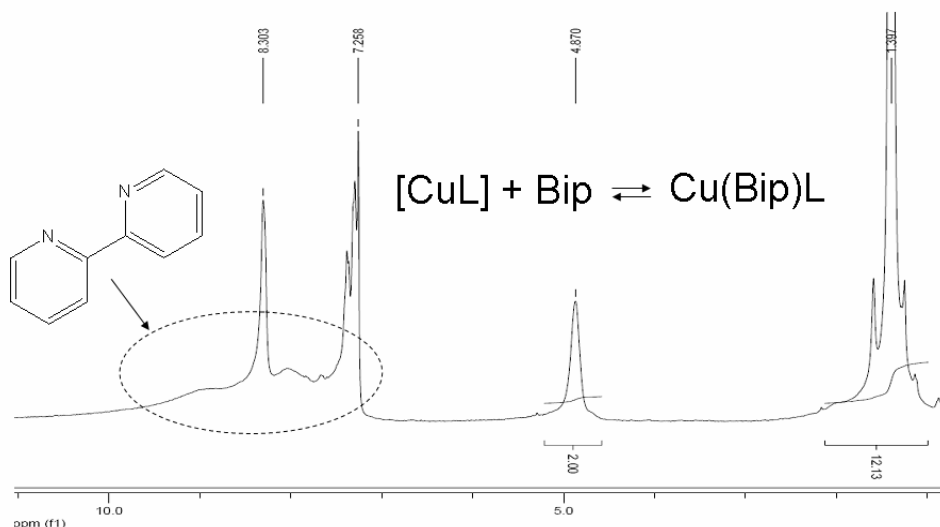


Рис. 7. Спектр ЯМР ^1H комплекса $\text{Cu}(\text{Bip})[\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2]$ в растворе CDCl_3 .

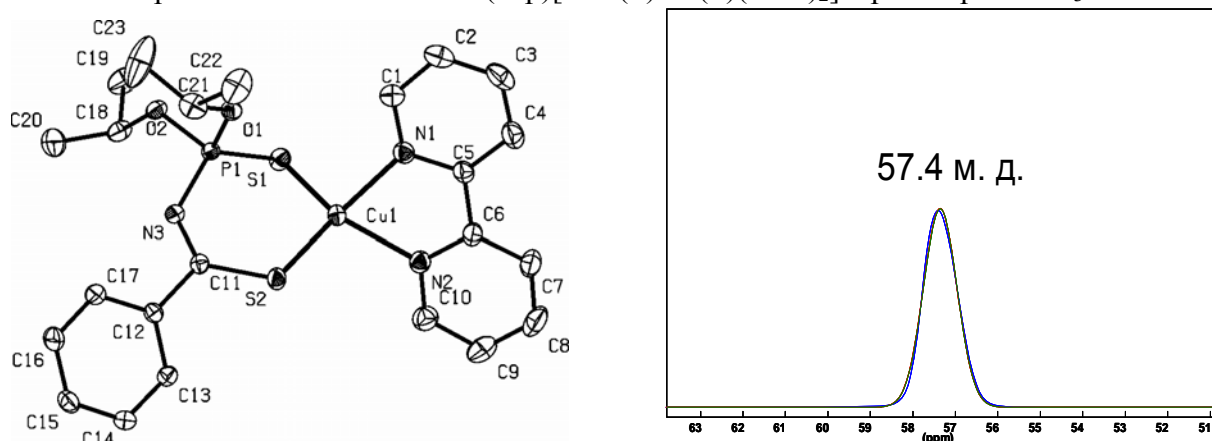


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса $\text{Cu}(\text{Bip})[\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2]$ и его CP/MAS ЯМР ^{31}P спектр.

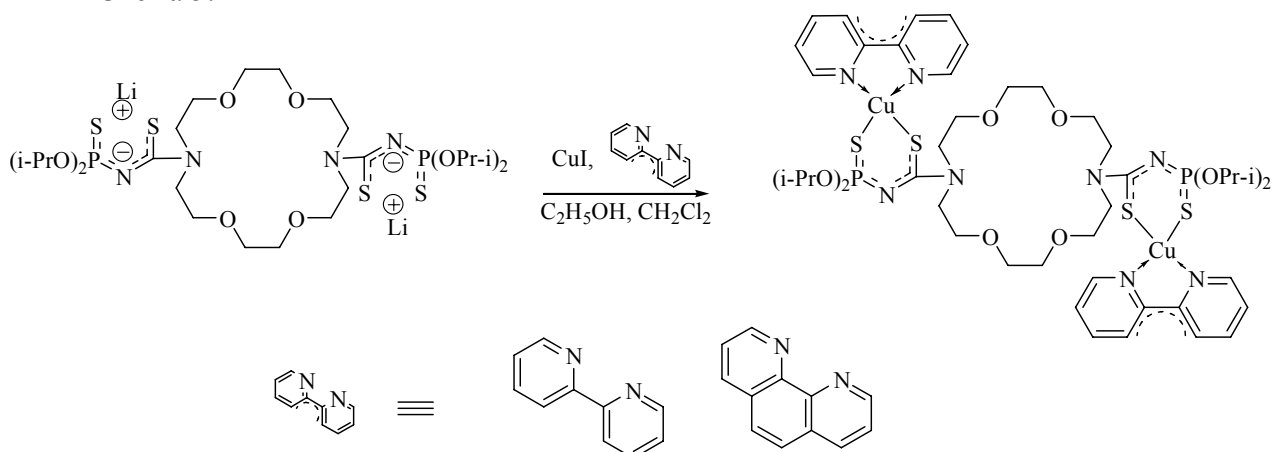
Строение комплекса с бипиридилем было подтверждено данными РСА и МАС ЯМР ^{31}P (Рис. 8). Данные МАС ЯМР ^{31}P однозначно свидетельствуют об отсутствии в кристаллических образцах соединений примесей поляденных комплексов того же лиганда.

Известно, что введение экзоциклических N-тиофосфорилтиомочевинных заместителей в состав аза-краун-эфиров оказывает существенное влияние на комплексообразующие свойства макроциклической полости. Нам

представлялось интересным изучить влияние нового типа экзоциклических групп на способность 1,10-диаза-18-краун-6 связывать катионы щелочных металлов.

Взаимодействием спиртовых растворов литиевых солей N-тиофосфорилированной тиомочевины, содержащей фрагмент 1,10-диаза-18-краун-6, с суспензией иодида меди(I) в присутствии 1,10-фенантролина или 2,2'-бипиридила (соотношение 1:2:2) в среде хлористого метилена нами получены новые бифункциональные гетеролигандные комплексы меди(I) (Схема 5).

Схема 5.



Полученные соединения были исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии. Состав подтвержден элементным анализом. Строение комплекса с 1,10-фенантролином доказано методом РСА (Рис. 9).

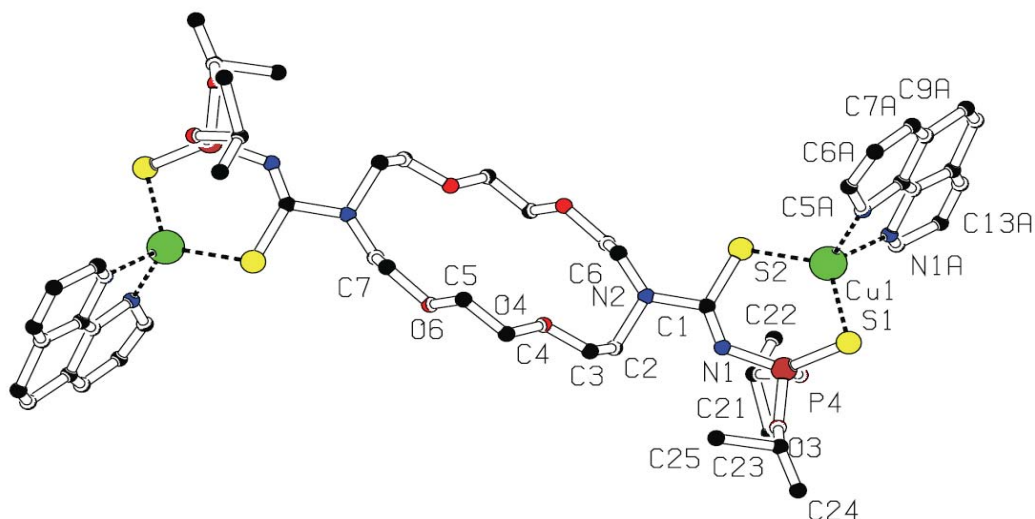


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса Cu(I), содержащего фенантролин в качестве дополнительного лиганда.

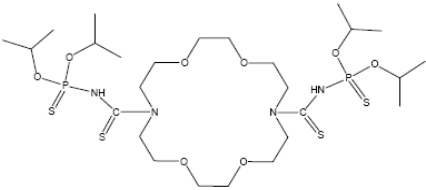
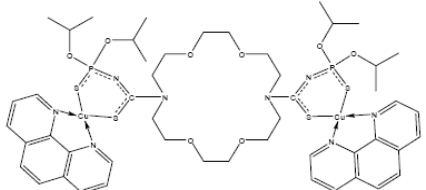
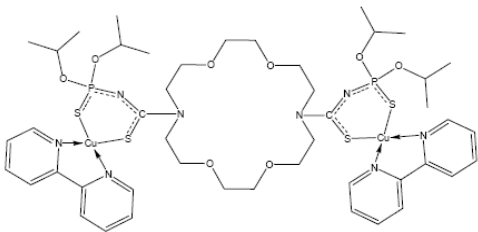
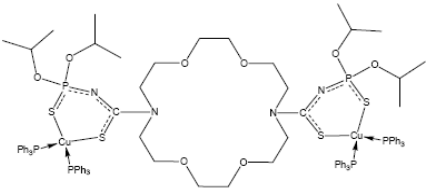
ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИОМОЧЕВИН И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНОМ МЕДИ(I)

Было проведено сравнительное исследование экстракционных свойств ряда комплексов меди с тиомочевинной, содержащей фрагмент диаза-18-краун-6, по отношению к пикратам щелочных металлов (Таблица 1). Оказалось, что

для комплексов с бипиридилем и фенантролином экстракционная способность меняется незначительно по сравнению с исходной тиомочевиной и незамещенным диазакраун-эфиром.

Для синтезированного ранее в нашей научной группе комплекса бис-трифенилфосфинмеди отмечена высокая селективность по отношению к катиону калия.

Таблица 1. Пикратная экстракция в системе $M^{(+)}Pic^{(-)}(H_2O) / \text{краун} (CH_2Cl_2)$.

	$Li^{+}(\%)$	$Na^{+}(\%)$	$K^{+}(\%)$	$NH_4^{+}(\%)$
Холостой опыт – чистый CH_2Cl_2	0.0	0.0	0.0	0.0
18-краун-6	9.7	13.6	62.5	61.3
ДА-18-краун-6	3.6	3.1	2.8	33.0
	4.4	1.5	3.9	39.2
	7.4	5.4	9.6	20.3
	0.1	3.1	1.5	6.3
	2.5	3.0	98.9	34.6

Необычное поведение хелата бис-трифенилфосфинмеди можно объяснить образованием трехмерной полости за счет участия НЭП атомов кислорода $OPr-i$ и азота $N-P$ групп. Эти центры несут частичный отрицательный заряд и способны участвовать в связывании катионов калия. Причем сравнение экстракционных свойств комплекса, содержащего бис-трифенилфосфин, с аналогами, содержащими бипиридил и фенантролин, показало, что существенную роль в организации этой полости играют объемные гидрофобные трифенилфосфиновые заместители.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Региоселективность присоединения этил- и фенилгидразина к изотиоцианату О,О-диизопропилтиофосфорной кислоты зависит от природы заместителя у атома азота гидразина. Арил-производное образует 1-замещенный семикарбазид, более высокая нуклеофильность вторичной аминогруппы в этилгидразине приводит к образованию 2-замещенного этилсемикарбазида. Незамещенный гидразин в аналогичных условиях образует продукт присоединения состава 1 к 2, содержащий 2,5-дитиобисмочевинный фрагмент.
2. Установлено, что 2,5-дитиобисмочевина $[\text{NHC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2]_2$ и тиосемикарбазида $\text{PhNHNHC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2$ и $\text{NH}_2(\text{Et})\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2$ в растворах присутствуют в виде смеси конформеров с *s-цис*- и *s-транс*-расположением групп C=S и P-N, образующихся благодаря затрудненному вращению относительно связей C-N(P).
3. Установлено, что природа катиона металла и строение заместителей у фрагмента $[\text{RC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2]^-$ не оказывают влияния на строение комплексов соединений $\text{RC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2$ (HL) и их бифункциональных аналогов $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{-Z-C}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2$ (H_2Z) с катионами $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$. В синтезированных нами комплексах общей формулы $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{L-S,S'})]$ и $[\{\text{M}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\text{Z-S,S'},\text{S'',S'''})]$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I})$) всегда реализуется бидентатное 1,5-S,S'-хелатирование, а катионы металлов находятся в тетраэдрическом окружении MP_2S_2 .
4. Методы CP/MAS ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{109}Ag в сочетании с компьютерным моделированием экспериментальных спектров делают возможным установить строение соединений общей формулы $\text{M}(\text{PPh}_3)_n\text{L}$ ($n = 1, 2, \text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$), $\text{Cu}(\text{Phen})\text{L}$, $\text{Cu}(\text{Bip})\text{L}$ в кристаллической фазе и определить параметры спин-спинового взаимодействия между ядрами $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P})$, $^1\text{J}(^{63,65}\text{Cu}\text{-}^{31}\text{P})$, $^1\text{J}(^{107,109}\text{Ag}\text{-}^{31}\text{P})$, недоступные для метода ЯМР в растворе.
5. Данные CP/MAS ^{31}P , ^{109}Ag ЯМР кристаллических образцов полиядерных ассоциатов состава $[\text{M}_n\{\text{RC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2\}_n]$ $\text{M} = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I})$ позволили установить существование в твердой фазе индивидуальных олигомерных продуктов для комплексов $[\text{Ag}_6\{i\text{-PrNHC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2\}_6]$ и $[\text{Ag}_4\{\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2\}_4]$ и предположить образование в кристалле полимерных цепочек нерегулярной структуры, либо смеси олигомеров различного строения для комплексов состава $[\text{M}_n\{\text{RC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2\}_n]$, где $\text{M} = \text{Cu}(\text{I}), \text{R} = \text{AdNH}, \alpha\text{-NaphtNH}$; $\text{M} = \text{Ag}(\text{I}), \text{R} = \text{PhNH}$.
6. Совокупный анализ литературных данных и собственных результатов позволяет утверждать, что такие факторы, как природа катиона металла и строение заместителя R у фрагмента $[\text{RC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2]^-$, оказывают непосредственное влияние на строение и состав полиядерных ассоциатов $[\text{M}_n\text{L}_n]$ и способ координации аниона лиганда в этих структурах. Во всех случаях образование ассоциатов происходит исключительно за счет мостиковых связей с участием атомов серы лиганда.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Sokolov F. D. New bifunctional N-thiophosphorylated thiourea and 2,5-dithiobiurea derivatives. Crystal structures of $R[C(S)NHP(S)(OiPr)_2]_2$ ($R = -N(Ph)CH_2CH_2N(Ph)-$ and $-NHNH-$) / F. D. Sokolov, D. A. Safin, M. Bolte, E. R. Shakirova, M. G. Babashkina // Polyhedron – 2008. – V. 27. – P. 3141 – 3145.
2. Safin D. A. The influence of the substituent $[PhNHNH-$ and $EtN(NH_2)-]$ on the N-thiophosphorylated thiosemicarbazides $RC(S)NHP(S)(OiPr)_2$ crystal design // D. A. Safin, M. Bolte, E. R. Shakirova, M. G. Babashkina // Polyhedron – 2009. – V. 28. – P. 501 – 504.
3. Шакирова Э. Р. Новое поколение полифункциональных комплексообразователей на основе хелатов катионов $Cu(I)$ и $Ag(I)$ с 1,3- и 1,5-дихалькогенсодержащими лигандами / Э. Р. Шакирова, И. Е. Николаев, Ф. Д. Соколов, Н. Г. Забиров // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». Тезисы докладов, Казань, 26-27 апреля 2007 года. Стр. 133
4. Шакирова Э. Р. Модификация диаза-18-краун-6 экзоциклическими хелатами меди(I) и серебра(I) / Э. Р. Шакирова, Ф. Д. Соколов, М. Г. Бабашкина, М. В. Мелёшина, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, Н. Г. Забиров, Р. А. Черкасов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» Тезисы докладов. 15-19 июня 2009 года. Стр. 197.
5. Шакирова Э. Р. Синтез и строение хелатов серебра(I) с N-тиофосфорилтиомочевинами / Э. Р. Шакирова, Ф. Д. Соколов, Ф. Файон, А. И. Рахматуллин, М. В. Мелёшина, М. Г. Бабашкина, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, Н. Г. Забиров, Р. А. Черкасов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» Тезисы докладов. 15-19 июня 2009 года. Стр. 504.